はじめに

　みなさん，こんにちは。

　大学入試で得点を取るためには，まず，すべてのテーマをしっかりと理解しながら学び，その後受験する大学の傾向に合わせて対策することが必要になります。

　本講座では京都大学の過去問を利用して，京都大学の傾向を学んでいきます。

　京都大学を目指している人は，すでに見たことある問題だと思いますが，それらを通じて京都大学の傾向と対策をしっかり確認していきましょう。

坂田　薫

目　次

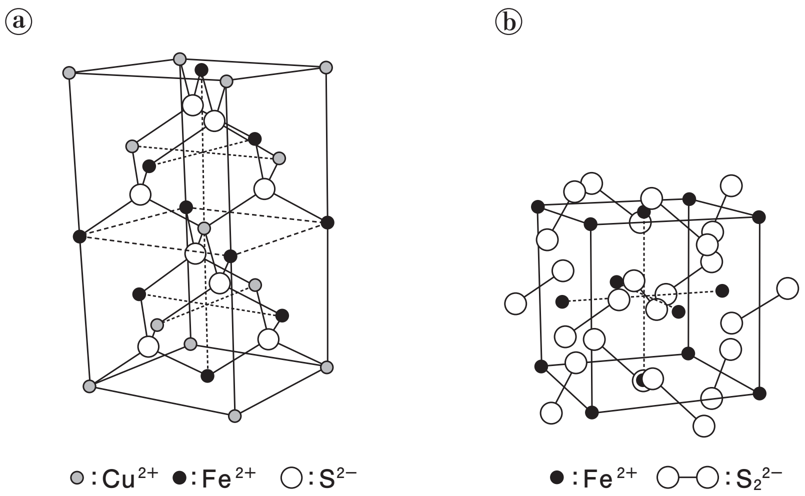
第１講　理論化学・無機化学(1)……p.4
第２講　理論化学・無機化学(2)……p.8
第３講　理論化学・無機化学(3)……p.14
第４講　理論化学・無機化学(4)……p.18
第５講　理論化学・無機化学(5)……p.22
第６講　理論化学・無機化学(6)……p.26
第７講　有機化学(1)……p.30
第８講　有機化学(2)……p.36
第９講　高分子化合物(1)……p.38
第10講　高分子化合物(2)……p.42

第１講　理論化学・無機化学(1)

1

次の(a)，(b)について，問１～問７に答えよ。なお，問題中のＬはリットルを表す。水のイオン積は $1.0\times10^{-14}(\mathrm{mol/L})^2$ である。また，必要があれば，$\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$, $\sqrt{5}=2.24$，$\log_{10}4.4=0.643$，$\log_{10}1.2=7.92\times10^{-2}$ の値を用いよ。

(a)　黄銅鉱 $CuFeS_2$ と黄鉄鉱 FeS_2 の結晶構造を図１に示す。どちらもイオン結晶で，図には単位格子と各イオンの配置，および単位格子の体積 v を示す。



$v=2.93\times10^{-28}\mathrm{m}^3$　　　　$v=1.57\times10^{-28}\mathrm{m}^3$

図１　黄銅鉱ⓐと黄鉄鉱ⓑの結晶構造

$CuFeS_2$（図１ⓐ)は，銅(Ⅱ)イオン(Cu^{2+})，鉄(Ⅱ)イオン(Fe^{2+})と硫化物イオン(S^{2-})から構成され，立方体が縦方向に少し縮んだ直方体(半格子)が，２つ重なった構造をとる。それぞれの半格子について見れば，金属イオンは，６つの面の中心と８つの頂点に配置されており，銅イオンと鉄イオンの数は同じである。FeS_2(図１ⓑ)は，鉄(Ⅱ)イオン(Fe^{2+})と二硫化物イオン(S_2^{2-})から構成される NaCl 型の結晶構造である。鉄(Ⅱ)イオンが，６つの面の中心と８つの頂点に配置されている。

問１　$CuFeS_2$ の密度 d_1 と FeS_2 の密度 d_2 の比 $\dfrac{d_1}{d_2}$ を，有効数字２けたで答えよ。
　導出過程も記せ。ただし，式量は $CuFeS_2=184$，$FeS_2=120$ とする。

問２　FeS_2 を希硫酸とともに加熱すると H_2S ガスが発生する。その反応式を示せ。

問３　以下の文章中の下線部①，下線部②の反応式を示せ。

黄銅鉱から粗銅を生産するには，まず，$CuFeS_2$ から Cu を Cu_2S として分離する。次に，Cu_2S を酸素の存在下で加熱し金属 Cu を得る。Cu_2S が Cu となる反応は，全体では式(1)で表される。

$$Cu_2S + O_2 \longrightarrow 2Cu + SO_2 \tag{1}$$

この反応は，連続する２つの反応からなると考えられている。まず，最初の反応では，一部の①Cu_2S から硫黄が SO_2 として取り除かれ，Cu_2S と同じ酸化数をもつ別の Cu 化合物となる。②この Cu 化合物は，続く反応において，Cu_2S と反応し，その反応により金属 Cu が生成する。

問４　金属銅は水には溶けないが，ある特定の水溶液には銅イオンとなって溶け出す。このような銅の腐食・溶解反応を利用するのが，エッチング加工である。銅のエッチング加工に用いられる代表的な反応液に，塩化鉄(Ⅲ)水溶液がある。塩化鉄(Ⅲ)水溶液中で，銅がイオン化し溶解する理由をイオン反応式と簡潔な文章で説明せよ。

(b)　工場から排出される廃水には様々な物質が含まれているので，これらを適切に処理してから排出しなければならない。なかでも，金属を含む廃水は酸性であることが多いため，廃水処理ではアルカリ水溶液を加えて，溶けている金属イオンを水酸化物として沈殿させる。

亜鉛イオン，アルミニウムイオン，鉄(Ⅲ)イオン，銅(Ⅱ)イオンをそれぞれ 1.0×10^{-2} mol/L 含んだ pH＝1.0 の工場廃水を処理する場合を考える。③この廃水に水酸化ナトリウムを加えて pH の値を上げていくと，４つの金属イオンの水酸化物が沈殿する。④さらに水酸化ナトリウムを加えると，水酸化亜鉛と水酸化アルミニウムの沈殿は錯イオンを形成して溶け出す。なお，これら４つの金属の水酸化物の溶解度積 K_{sp} は，イオンの濃度を mol/L で表すとき表１の値となる。

表１

水酸化物	溶解度積 K_{sp}(室温)単位省略
水酸化亜鉛	1.2×10^{-17}
水酸化アルミニウム	1.1×10^{-33}
水酸化鉄(Ⅲ)	7.0×10^{-40}
水酸化銅(Ⅱ)	6.0×10^{-20}

問５　図２に４つの金属イオンの溶解度と pH の関係を**ア**～**エ**の線で示す。それぞれに該当する金属イオンの化学式を記せ。

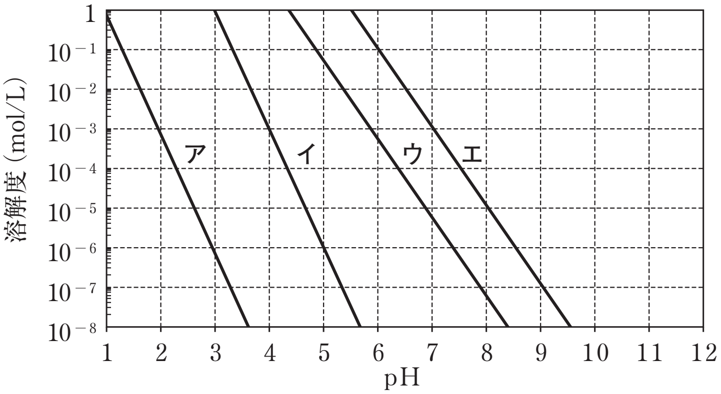


図２

問６　下線部③について，以下の(ⅰ)，(ⅱ)に答えよ。

(ⅰ)　廃水の pH が 5.0 となった時点で形成されている沈殿の化学式をすべて記せ。

(ⅱ)　水酸化亜鉛の沈殿が生成しはじめるときの水素イオン濃度を，有効数字２けたで答えよ。

問７　下線部④について，以下の(ⅰ)，(ⅱ)に答えよ。

(ⅰ)　水酸化亜鉛が溶け出して錯イオンが形成される反応の平衡定数を K とする。廃水の pH を x，この錯イオンの溶解度の常用対数を y として，y を x と K を用いて示せ。導出過程も含めて答えよ。

(ⅱ)　この錯イオンの濃度が亜鉛イオン濃度の 10 倍になるときの廃水の pH の値を，有効数字２けたで答えよ。導出過程も記せ。なお，$K=4.4\times10^{-5}(\mathrm{mol/L})^{-1}$ である。ただし，他の金属イオンの影響はないものとする。

＜ Note ＞

第２講　理論化学・無機化学(2)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問４に答えよ。

なお，問題文中のＬはリットルを表し，アボガドロ定数は 6.0×10^{23}/mol，ファラデー定数は 9.65×10^{4}C/mol，気体定数は 8.31×10^{3}Pa･L/(mol･K)とする。また，気体は理想気体とみなす。

(a)　天然に単体として産出されることのある元素［ア］,［イ］,［ウ］は，いずれも［エ］が水素よりも小さく，塩酸や希硫酸とは反応しない。［ア］は装飾品によく用いられ，延性・展性に極めて富んだ金属でありやわらかい。［イ］は，室温における電気伝導性・熱伝導性が金属の中で最大であり，そのハロゲン化物は光によって還元されやすいため感光剤としても用いられる。［ウ］は，電気伝導性が［イ］に次いで大きいため電気回路などによく用いられ, 炎色反応では青緑色を示す。また, ①<u>［ウ］を希硝酸と反応させると無色の気体が発生する</u>。

［オ］は,［エ］が水素よりも大きく，希塩酸と反応してイオンになるが，濃硝酸中では不動態となる。様々な用途に使われる［オ］は，生体必須元素でもあり，血液中のヘモグロビンにおいて重要な働きをしている。

原子番号 22 のチタンの結晶格子は，室温においては亜鉛，マグネシウムなどと同じく［カ］であるが，880℃で［キ］に変化する。一方，同じく温度によって結晶格子が変化する［オ］は室温において,［キ］の結晶格子をとることが知られている。また,［オ］の室温での密度は 7.87g/cm^3 であるのに対し，チタンの室温での密度は［ク］g/cm^3 であり，軽量材料としてチタンが期待されている理由がわかる。

チタンは，表面に酸化被膜を形成する性質があるため，海水中などで極めて優れた耐食性を示す。しかし，高温では十分な耐食性を示さなくなり，②<u>例えば 1000℃で水蒸気と接すると，チタンは気体を発生しながら４価のチタン酸化物へ変化する</u>。

問１　［ア］～［キ］に適切な元素または語句を記入せよ。ただし，元素は元素記号で答えよ。

問２　［ク］にあてはまる数値を有効数字２けたで記入せよ。ただし，室温において，チタン 1.0mol の体積は 10.6cm^3 であり，チタンの原子量は 47.9 である。

問３　下線部①と②の反応式をそれぞれ示せ。

(b)　チタンは固体にもかかわらず水素を吸収するという性質がある。図１に，1000℃での水素分圧とチタンに含まれる水素の量の平衡状態における関係を示す。図１では，チタンに含まれる水素の量はチタン原子数に対する水素原子数の比で表されている。図１から，水素分圧が高いときには，より多くの水素が吸収されることがわかる。この性質を利用して，1000℃におけるヨウ化水素（HI）ガスの分解反応の平衡定数を求める以下の実験を行った。

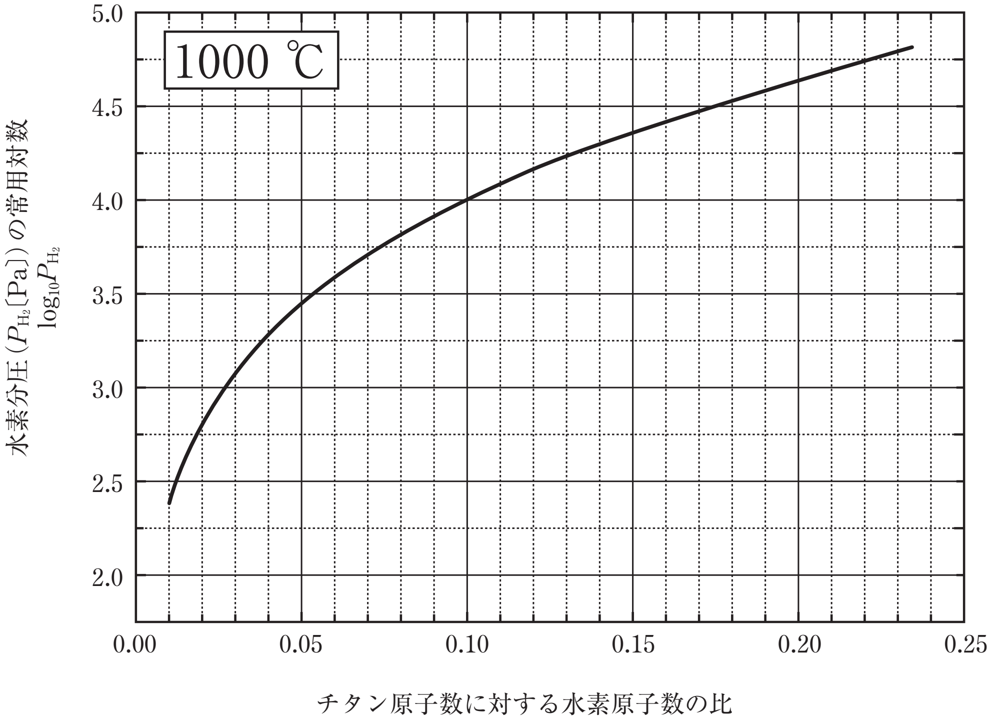


図１

実験　図２に示すように，少量のチタンを容積 2.0L の容器Ａに，HIガス 1.0×10^{-2}mol を容積 1.0L の容器Ｂに入れ，それぞれを水素のみが透過できる水素透過膜で接続した。装置全体の温度は常に 1000℃に保たれている。平衡に到達したことを確認後，チタン中のチタン原子数に対する水素原子数の比を測定したところ，0.10 であった。

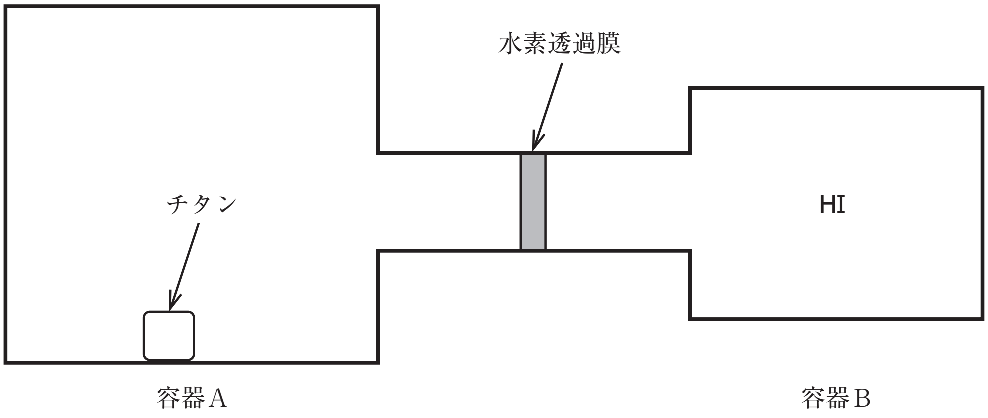


図２

問４　1000℃での HI ガスの分解反応の平衡定数を，導出過程も含めて有効数字２けたで答えよ。ただし，HI ガスは，H_2 ガスと I_2 ガスのみに分解すると仮定し，チタンに吸収された水素ならびに水素透過膜中の水素の量は，容器内に気体として残留する水素の量に比べてごくわずかであると考えてよい。また，容器の容積に対してチタンの体積は無視できる。

2

次の文章を読んで，問１～問８に答えよ。ただし，原子量は **Ag**＝108 とする。気体はすべて理想気体とみなす。

電気分解は金属の電解精錬などに用いられる重要な反応である。いくつかのタイプの電気分解を調べるため，３つの電解槽Ａ～Ｃを用意した。電解槽Ａには適量の塩化カリウム水溶液を入れ，電極として２枚の白金板を用いた。電解槽Ｂには硫酸酸性にした硫酸亜鉛水溶液を入れ，電極として黒鉛棒と銅板を用いた。また，電解槽Ｃには硝酸銀水溶液を入れ，電極として２枚の銀板を用いた。電解槽Ａと電解槽Ｂは，気体を捕集しやすいＵ字型のものとした。これらの電解槽Ａ～Ｃおよび直流電源を図１のように配線し，次の実験を行った。なお，文中の「左側」と「右側」の表記は図１での左右の位置を示す。

適当な電圧を直流電源に設定し，一定温度のもとで 15 分間の電気分解を行った。この電気分解中，電解槽Ａの２枚の白金板ならびに①電解槽Ｂの黒鉛棒からは気体が発生した。このとき，電解槽Ａの白金板（右側）で発生した気体の体積は，電解槽Ｂの黒鉛棒で発生した気体の体積の［　ア　］倍であった。

電解槽Ａの白金板（左側）で発生した気体はうすい［　イ　］色を呈した。②この気体に，純水で湿らせたヨウ化カリウムデンプン試験紙を近づけたところ，試験紙が青紫色に呈色した。また，電気分解前後に，電解槽Ａの白金板（右側）近くの溶液をスポイトで少量ずつ採取し，その液性を調べたところ，電気分解前に中性であった液性は，電気分解後には｛**ウ**：1. 酸性に変化していた，　2. 中性のままであった，　3. 塩基性に変化していた｝。

電解槽Ｂの銅板には亜鉛が析出した。③電気分解を終えると同時に電解槽Ｂから電極を取り出してただちに水洗，乾燥し，電気分解前後の電極の質量変化から析出した亜鉛の質量を求めた。その結果，④電気分解中に流れた電流がすべて亜鉛の析出に使われると仮定して求められる質量の約 90% しか亜鉛が析出していないことがわかった。

電解槽Ｃの２枚の電極の一方では銀の析出，他方では電極の銀の溶解のみがそれぞれ起こった。銀の溶解が起こった電極について，電気分解前後の電極の質量差を測定したところ，その溶解量は 0.540 g であった。この値から，15 分間の電気分解中に流れた電子の物質量 n は［　エ　］mol と計算される。したがって，ファラデー定数を F〔C/mol〕とすれば，電気分解中に流れていた電流の平均値は，n，F を用いて［　オ　］〔A〕と表される。

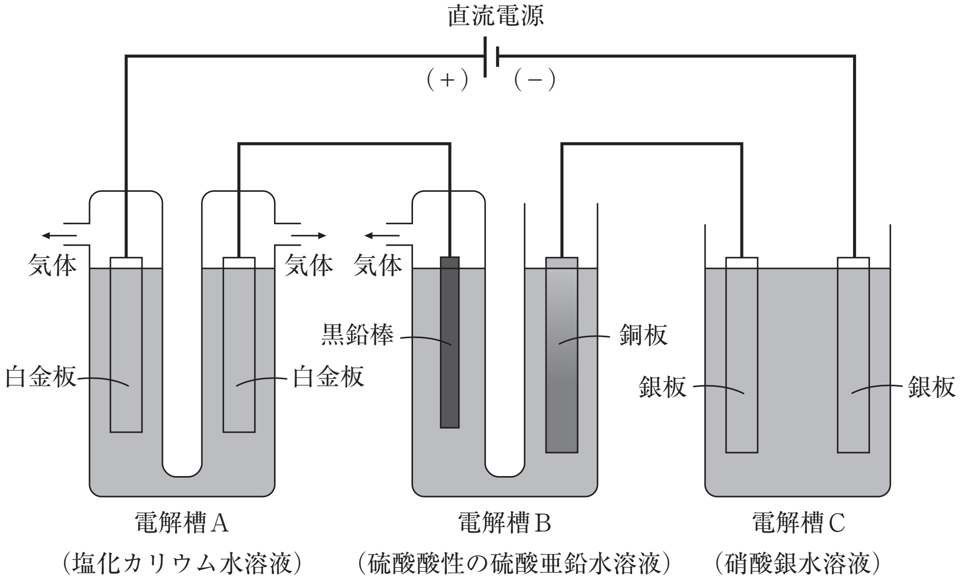


図１

問１　下線部①について，電解槽Bの黒鉛棒では主にどのような反応が起こるか。水溶液の液性をふまえ，イオン反応式(電子 e^- を含む)で答えよ。

問２　[ア]にあてはまる数値を記入せよ。

問３　[イ]にあてはまる適切な語句(色の名称)を記入せよ。

問４　下線部②において，白金板(左側)で発生した気体はどのような化学反応を起こすか。化学反応式を示せ。

問５　電解槽Bの銅板表面に析出した亜鉛の質量を正確に測定するには，下線部③のように，電気分解終了後ただちに電極を電解槽から取り出して洗浄する必要がある。もし，電極を電解槽に入れたままにしておくと，質量変化を正確に調べることができなくなる。その理由を30字以内で答えよ。

問６　下線部④に関し，電気分解中に流れた電流のうち，亜鉛析出に使われなかった電流は，どのような反応に使われたか。イオン反応式(電子 e^- を含む)で答えよ。

問７　{ウ}について，{　　　}内の適切な語句を選び，その番号を解答欄に記入せよ。

問８　[エ]にあてはまる数値を有効数字２けたで記入せよ。また，[オ]にあてはまる適切な式を記入せよ。

＜ Note ＞

第３講　理論化学・無機化学(3)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問８に答えよ。ただし，原子量は，C＝12.0，O＝16.0とし，アボガドロ定数は 6.0×10^{23}/mol とする。また，必要があれば，$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$ の値を用いよ。

(a)　分子や結晶における化学結合について考えよう。化学結合の性質を表す量の１つに電気陰性度がある。電気陰性度を最初に提案したポーリングによれば，結合している２つの原子ＡおよびＢに対して，結合Ａ－Ａ，Ｂ－Ｂ，Ａ－Ｂの結合エネルギーをそれぞれ，E(Ａ－Ａ)，E(Ｂ－Ｂ)，E(Ａ－Ｂ)とおくと，原子ＡとＢの電気陰性度の差の絶対値は

$$\Delta E=E(\mathrm{A-B})-\frac{1}{2}\{E(\mathrm{A-A})+E(\mathrm{B-B})\}$$

の平方根 $\sqrt{\Delta E}$ に比例する。表１にいくつかの結合の結合エネルギーを示す。表に与えられた元素のうち，電気陰性度が最も小さい元素はＨである。このことから，表１の元素のうち電気陰性度の最も大きい元素は［ア］であることがわかる。このとき，Ｈ原子と［ア］原子とからなる結合に対して，$\Delta E=$［Ⅰ］kJ/mol である。

電気陰性度はイオン化エネルギーならびに電子親和力とも関係している。原子のイオン化エネルギーは，原子が電子を｛イ：①得て，②失って｝イオンに変わる反応の際に｛ウ：①必要な，②放出する｝エネルギーである。電子親和力は，原子が電子を｛エ：①得て，②失って｝イオンに変わる反応の際に｛オ：①必要な，②放出する｝エネルギーである。よって，イオン化エネルギーが｛カ：①大きく，②小さく｝，電子親和力が｛キ：①大きい，②小さい｝元素ほど電気陰性度は大きくなる傾向がある。

結合している２つの原子の電気陰性度の差が大きいほど電荷のかたよりは大きくなり，その結合は極性をもつようになる。多原子分子では，分子の極性はその構造にも依存する。たとえば，①H—O 結合も C＝O 結合も極性をもつが，H_2O は極性分子であるものの，CO_2 は無極性分子であり，CO_2 分子は弱いファンデルワールス力で結びついて，低温で分子結晶を生じる。CO_2 の分子結晶は面心立方格子を形成し，C 原子が単位格子の頂点と面心を占めている。ある条件における CO_2 結晶の単位格子の一辺の長さは 0.56nm ($1\mathrm{nm}=10^{-9}\mathrm{m}$)であった。この結晶において，１つの CO_2 分子に含まれる C 原子から最も近い位置に存在する C 原子までの距離は［Ⅱ］nm である。また，この CO_2 結晶の密度は［Ⅲ］$\mathrm{g/cm^3}$ である。

表１

結　合	結合エネルギー (kJ/mol)	結　合	結合エネルギー (kJ/mol)
H—H	4.3×10^2	………	………
F—F	1.5×10^2	H—F	5.7×10^2
Cl—Cl	2.4×10^2	H—Cl	4.3×10^2
Br—Br	1.9×10^2	H—Br	3.6×10^2
I—I	1.5×10^2	H—I	2.9×10^2

問１　［ア］に適切な元素記号を答えよ。

問２　{イ}～{キ}について，{　}内の適切な語句を選び，その番号を答えよ。

問３　［Ⅰ］～［Ⅲ］に適切な数値を有効数字２けたで答えよ。

問４　下線部①について，そのようになる理由を解答欄の枠(ヨコ 125mm ×タテ 51mm)の範囲内で記せ。

(b)　アンモニア分子やシアン化物イオンのような分子や陰イオンが，［ク］を金属イオンに提供して形成される結合を配位結合という。配位結合により生成した化合物(錯体)のうち，イオン性のものは錯イオン，また，錯イオンを含む塩は錯塩と呼ばれる。たとえば，②酸化銀 Ag_2O は水には溶解しないが，アンモニア水を加えると錯イオンを形成することで溶解し，無色の水溶液になる。③錯体では，結合する分子や陰イオンの種類や数が増えるにつれて構造も多様になる。

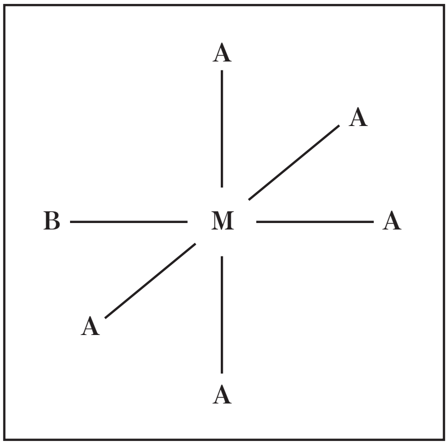
錯体を形成する分子，陰イオンの中には，金属イオンと結合する部位を複数もつものがあり，これらは中心の金属イオンを挟み込むように結合を形成することが知られている。④この結合の様式はキレートと呼ばれ，特定の金属イオンと強く結合する性質を利用して，排水処理における金属回収などの用途に利用されている。

問５　［ク］に適切な語句を答えよ。

問６　下線部②について，この反応の化学反応式を示せ。

問７　下線部③について，金属イオンＭと２種類の配位子Ａ，Ｂにより形成される八面体型構造をもつ錯体を考えよう。$[MA_3B_3]$においては，配位子の結合位置の違いによって異性体(幾何異性体)が存在する。この錯体のすべての幾何異性体の構造を次ページの記入例にしたがって記せ。

錯体 [MA_5B] の八面体型構造の記入例



問８　下線部④について，Co^{3+} イオンは３分子のエチレンジアミン $H_2NCH_2CH_2NH_2$ と結合して安定な八面体型キレート錯体を形成するが，ヘキサメチレンジアミン $H_2N(CH_2)_6NH_2$ とはそのようなキレート錯体を形成しない。エチレンジアミンが Co^{3+} イオンと安定なキレート錯体を形成する理由を，解答欄の枠(ヨコ 125mm ×タテ 48mm)の範囲内で記せ。

< Note >

第４講　理論化学・無機化学(4)

1

次の文章(a), (b)を読んで，問１～問３に答えよ。数値は有効数字２けたで答えよ。ただし，問題文中のＬはリットルを表す。また，気体はすべて理想気体とみなし，気体定数は 8.3×10^3Pa･L/(K･mol)とする。原子量は H＝1.0，O＝16 とする。

(a)　47℃における水の飽和蒸気圧は 1.0×10^4Pa である。47℃で 5.0L の容器内を飽和蒸気圧の水蒸気で満たすのに必要な水の質量は 0.34g である。図１に示すように，それぞれの容積が 5.0L の容器Ａと容器Ｂが，コック２を介して連結されている。容器Ａと容器Ｂの内部をともに真空にしたのち，以下の**操作１**～**操作５**をこの順に行った。なお，**操作１**～**操作４**においては，容器Ａと容器Ｂは 47℃に保たれている。

操作１　コック２とコック３が閉じられた状態で，コック１を開いて容器Ａに 0.88g の水を入れて，コック１を閉じた。この状態で，十分に時間が経つと，容器Ａ内の圧力は［ア］Pa になった。

操作２　コック２を開き，十分に時間が経つと，容器Ａ内の圧力は［イ］Pa になった。

操作３　コック２を閉じてからコック３を開き，容器Ｂの内部を真空にして，コック３を閉じた。再びコック２を開いて，十分に時間が経つと，容器Ａ内の圧力は［ウ］Pa になった。

操作４　この状態で，**操作３**と同じ手順でコックを開閉し，十分に時間が経つと，容器Ａ内の圧力は［エ］Pa になった。

操作５　コック１を開き，容器Ａに 100g の水を入れて，コック１を閉じた。十分に時間が経ってから，容器Ａと容器Ｂを断熱材で覆い，熱の出入りがないようにしたのち，コック３を開き，<u>容器Ａと容器Ｂの内部の気体を排気して，容器Ａと容器Ｂの内部の圧力を下げると，水が沸騰した</u>。

問１　［ア］～［エ］に適切な数値を記入せよ。なお，液体の水の体積および連結部の容積は無視できるものとする。

問２　文中の下線部において，排気を始めてから水が沸騰している間の，水の温度と時間の関係を表すグラフの概形として最も適切なものを図２のⓐ～ⓕから選べ。

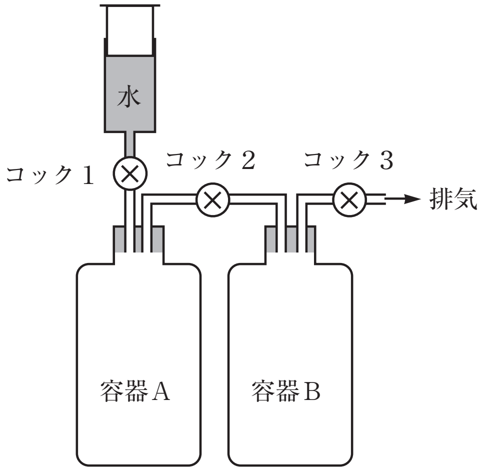


図１

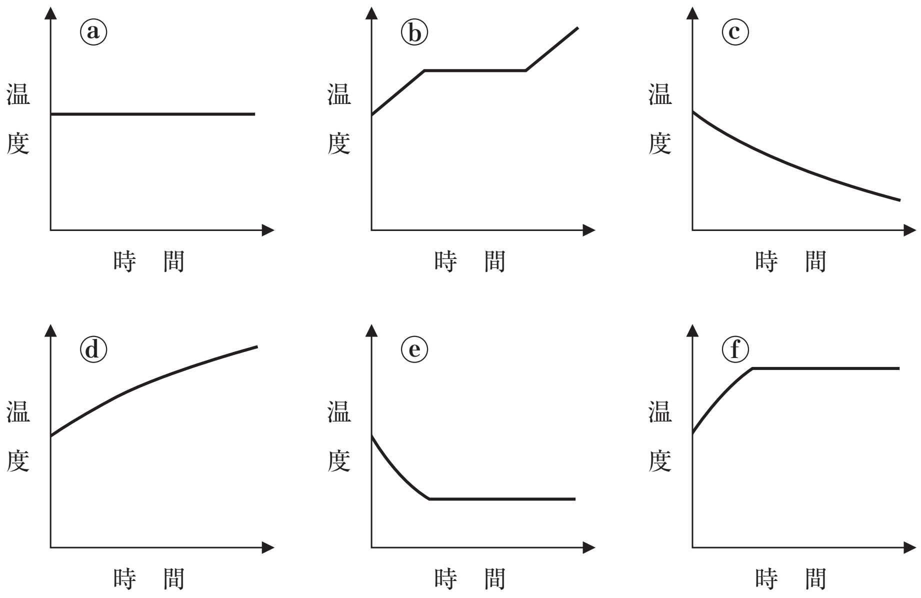


図２

(b)　10℃で 8.1×10^{-3}mol の二酸化炭素を含む水 500mL を容器Ｃに入れると，容器Ｃの上部に体積 50mL の空間(以下，ヘッドスペースという)が残った(図３)。この部分をただちに 10℃の窒素で大気圧(1.0×10^{5}Pa)にして，密封した。この容器Ｃを 35℃に放置して平衡に達した状態を考える。

　このとき，ヘッドスペース中の窒素の分圧は［　オ　］Pa になる。なお，窒素は水に溶解せず，水の体積および容器Ｃの容積は 10℃のときと同じとする。二酸化炭素の水への溶解にはヘンリーの法則が成立し，35℃における二酸化炭素の水への溶解度（圧力が 1.0×10^{5}Pa で水 1L に溶ける，標準状態に換算した気体の体積)は 0.59L である。ヘッドスペース中の二酸化炭素の分圧を p〔Pa〕として，ヘッドスペースと水中のそれぞれに存在する二酸化炭素の物質量 n_1〔mol〕と n_2〔mol〕は，p を用いて表すと

$$n_1 = \boxed{\text{カ}} \times p$$
$$n_2 = \boxed{\text{キ}} \times p$$

である。これらのことから，ヘッドスペース中の二酸化炭素の分圧 p は［　ク　］Pa である。したがって，35℃における水の蒸気圧を無視すると，ヘッドスペース中の全圧は［　ケ　］Pa である。

問３　［　オ　］～［　ケ　］に適切な数値を記入せよ。

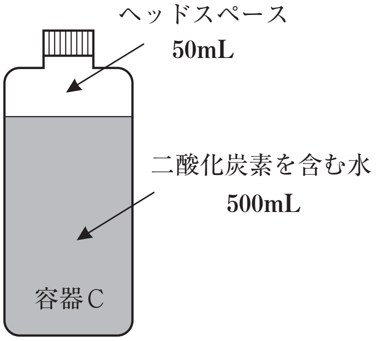


図３

＜ Note ＞

第５講　理論化学・無機化学(5)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問６に答えよ。ただし，問題文中のＬはリットルを表す。また，分子Ｘについての表記[X]は mol/L を単位としたＸのモル濃度である。Ｘの生成あるいは分解の速度は[X]の変化速度として規定でき，mol/(L･s)を単位とする。ここでｓは秒を表す。窒素酸化物，酸素，アルゴンはすべて気体状態にあり，理想気体とみなせる。(a)および(b)それぞれにおいて，書かれている反応以外は起こらないものとする。

(a)　二酸化窒素とその２分子が結合した四酸化二窒素の間には，式(1)の平衡反応が成り立つ。

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad (1)$$

図１のように，円筒型の密閉真空容器があり，内部は気体が透過できない壁で部屋Ａおよび部屋Ｂに仕切られている。部屋Ａおよび部屋Ｂの容積はそれぞれ V_A〔L〕および V_B〔L〕であり，それらの和は一定で V〔L〕である。壁は左右になめらかに動き，任意の場所で固定することもできる。容器内の温度を常に一定に保ったまま，次の一連の**実験１**～**実験４**を行った。

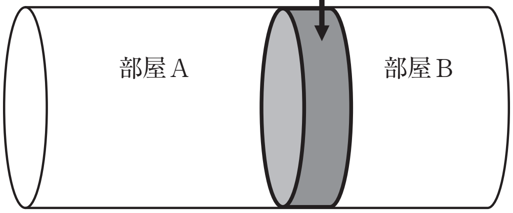


図１

実験１

壁を容器の中央で固定し，部屋Ａのみに NO_2 と N_2O_4 の混合気体を入れた。その後しばらくして平衡に到達し，部屋Ａの全圧は p〔Pa〕に，NO_2 と N_2O_4 のそれぞれの物質量は x〔mol〕および y〔mol〕になった。このとき，式(1)の反応の平衡定数 K は，x，y，V を用いて［ア］〔L/mol〕と表される。また，モル濃度の代りに平衡状態のそれぞれの気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができ，これを圧平衡定数 K_P とよぶ。K_P は x，y，p を用いて［イ］〔1/Pa〕と表される。

実験２

続いて，**実験１**で最初に部屋Ａに入れたのと同じ組成を有する混合気体を，全物質量で［ウ］倍だけ部屋Ｂに入れた。そして，壁の固定を外したところ，容積の比が $V_A：V_B$ ＝5：2 となって新しい化学平衡に到達した。

実験３

さらに，**実験２**の平衡状態にあった壁を少し右側に移動させてから再び固定したところ，部屋Ａの混合気体の式(1)で表される平衡は｛**エ**：1. 右，2. 左｝側に移動した。

実験４

最後に，**実験３**の平衡状態において壁を固定したままで，アルゴンを部屋Ａに加えて部屋Ａの全圧を増加させ，放置した。このときアルゴンを加える前の状態と比べて，部屋Ａの N_2O_4 の分圧は｛**オ**：1. 大きくなり，2. 変わらず，3. 小さくなり｝，その物質量は｛**カ**：1. 増加した，2. 変わらなかった，3. 減少した｝。

問１　［ア］，［イ］にあてはまる適切な式を記せ。

問２　［ウ］にあてはまる数値を答えよ。

問３　｛**エ**｝～｛**カ**｝について，｛　　　｝内の適切な語句を選び，その番号を解答欄に記入せよ。

(b)　二酸化窒素を生成する反応の一つに，式(2)に記す一酸化窒素の酸化反応がある。

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \tag{2}$$

①<u>化学反応の速度は温度上昇とともに増大する</u>のが通常である。しかし，それとは逆に，気相における式(2)の反応では，ある温度範囲においては温度上昇とともに反応速度が低下する。この反応速度 v は NO_2 の生成速度であり，反応物の濃度を用いて，

$$v = k[NO]^2[O_2] \tag{3}$$

のように表されることが実験的にわかっている。ここで，k は反応速度定数である。

以下では，上記の v の一見異常な温度依存性を説明する機構の一つについて考察する。それは，式(2)の反応が次の式(4)と式(5)に記した二段階の素反応によって進む機構である。

$$NO + NO \rightleftarrows N_2O_2 \tag{4}$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \tag{5}$$

式(4)の正・逆反応における N_2O_2 の生成速度 v_1 と分解速度 v_2，および式(5)における NO_2 の生成速度 v_3 は，それぞれ

$$v_1 = k_1[NO]^2,\ v_2 = k_2[N_2O_2],\ v_3 = k_3[N_2O_2][O_2] \tag{6}$$

と表され，v_1 と v_2 は v_3 よりも充分に大きいものとする。すなわち，式(5)の反応によって N_2O_2 が消費されても，式(4)の平衡が速やかに達成されるものとする。このとき，式(4)の反応の平衡定数 K および式(2)の反応の速度定数 k を，k_1，k_2，k_3 を用いて表すと，

$K=$ [キ]，$k=$ [ク] となる。これらの単位は，K については L/mol，k については $L^2/(mol^2 \cdot s)$ である。

次に温度依存性について考える。素反応の速度定数 k_1，k_2，k_3 は，下線部①に従うような通常の温度依存性を示すものと考えてよい。このとき，式(4)の正反応が [ケ] 反応であるとすれば，②圧力一定のもとで温度上昇とともに式(4)の平衡は左側に移動するので，③ある条件のもとで，全反応としての式(2)の反応速度 v が温度上昇とともに低下することを説明できる。

ここで，下線部③が成り立つ条件において，K と k_3 の温度依存性を比較するグラフとして適切なものを図２のあ～えの中から選ぶ問題を考えてみよう。グラフの横軸は絶対温度 T の逆数を表し，縦軸は $\log_{10}(K/K_0)$ または $\log_{10}(k_3/k_0)$ を同一目盛りで表している。K_0，k_0 は，ある温度 T_0 における K と k_3 の値とする。まず，グラフ [コ] は下線部②に適さないので除外され，残りのグラフのうち，下線部③に適するものはグラフ [サ] である。

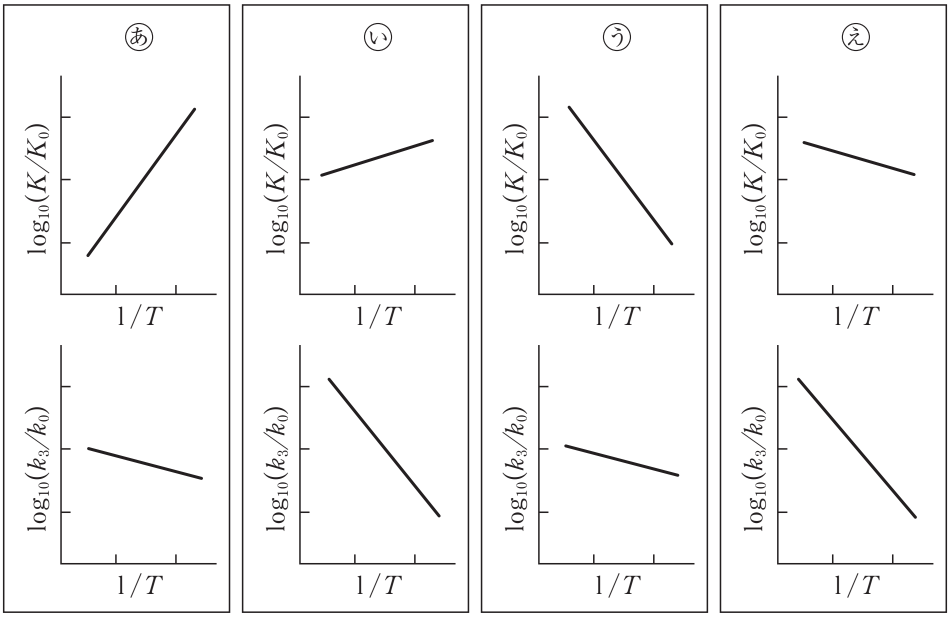


図２

問４　[キ]，[ク] の空欄を埋めて式を完成させよ。

問５　[ケ] にあてはまる適切な語句を答えよ。

問６　[コ]，[サ] にあてはまる適切なグラフを選び，その記号あ～えを解答欄に記せ。ただし，各欄とも答は一つとは限らない。

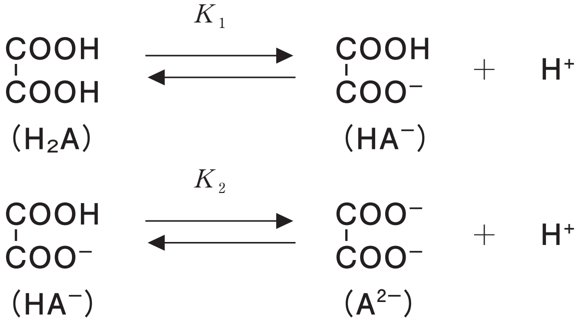
＜ Note ＞

第６講　理論化学・無機化学(6)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問７に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。また，計算の過程において $\left|\dfrac{y}{x}\right| < 0.01$ であるとき，$x+y=x$ と近似せよ。なお，問題文中のＬはリットルを表す。また，[X]は mol/L を単位とした分子またはイオンＸの濃度を表す。

(a)　２価のカルボン酸であるシュウ酸は，水溶液中で図１のように２段階に電離し，その電離定数はそれぞれ $K_1=5.4\times10^{-2}$ mol/L，$K_2=5.4\times10^{-5}$ mol/L である。ここで，H_2A，HA^-，A^{2-} はそれぞれ分子型，１価のイオン，２価のイオンのシュウ酸を表す。



$$K_1=\frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_2=\frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

図１

8.0×10^{-2} mol/L のシュウ酸水溶液 100 mL に対して，1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ，図２に見られるように，8 mL および 16 mL 滴下したときをそれぞれ第１中和点，第２中和点とする滴定曲線を得た。また，加えた水酸化ナトリウム水溶液の量が 12 mL 付近では pH は４程度で変化量は小さい。このような作用を緩衝作用と呼ぶ。

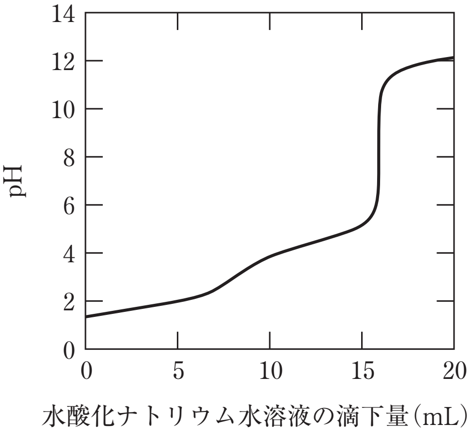


図２

水溶液の pH に依存して H_2A，HA^-，A^{2-} の存在比がどのように変化するか考えよう。水溶液中に存在するシュウ酸のモル濃度を c とすると，

$$c=[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}] \qquad (1)$$

となる。ここで，$[HA^-]$，$[A^{2-}]$を$[H_2A]$，$[H^+]$，K_1，K_2を用いて表すと，$[HA^-]=$ [ア]，$[A^{2-}]=$ [イ] と表される。これらを式(1)に代入し整理すると，$\dfrac{[H_2A]}{c}=$ [ウ] を得る。同様に，2種類のシュウ酸イオンについても$\dfrac{[HA^-]}{c}$，$\dfrac{[A^{2-}]}{c}$を$[H^+]$，K_1，K_2の関数として表すことが可能である。

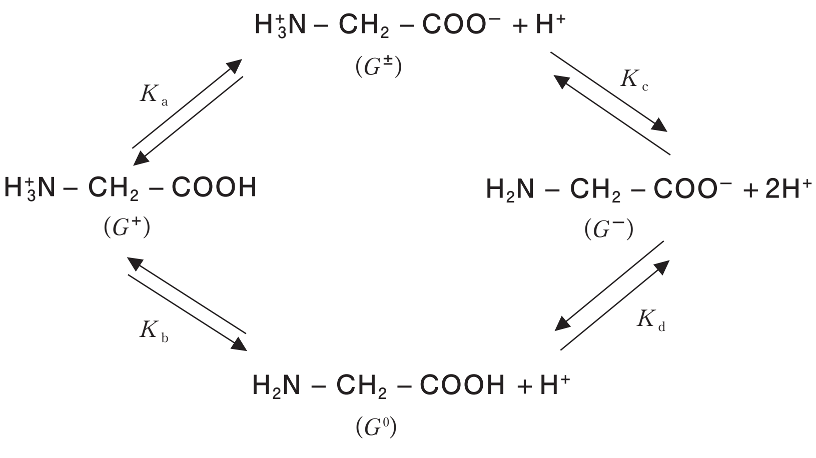
以上から，緩衝作用が現れているpH4における濃度の比を算出すると，$[H_2A]:[HA^-]:[A^{2-}]=1:$ [あ] : [い] となる。

問1　[ア]～[ウ] の空欄を埋めて式を完成させよ。

問2　[あ]，[い] に入る適切な数値を有効数字2けたで記入せよ。

問3　下線部について，シュウ酸水溶液が緩衝作用を示す理由を解答欄の枠（ヨコ120mm×タテ48mm）の範囲内で記入せよ。

(b)　アミノ酸の一種であるグリシンは，弱塩基性のアミノ基と弱酸性のカルボキシ基を1つずつもつ。そのため，水溶液のpHに依存して電離状態が変化し，+1，0，−1のいずれかの価数をもつイオンまたは分子となる。ブレンステッドとローリーの定義によれば，価数+1のグリシンを2価の酸としてみなすことができる。実際にグリシンの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると反応は2段階で進行し，2つの電離定数($K_1=4.5\times10^{-3}$mol/L，$K_2=1.7\times10^{-10}$mol/L)が求められる。ところが，正味の電荷をもたないグリシンには，アミノ基もカルボキシ基も電荷をもたない分子型と，アミノ基の電荷とカルボキシ基の電荷が互いに打ち消し合っている双性イオン(両性イオン)型の2種類が存在するため，その電離平衡は図3に示すように4つの電離定数K_a，K_b，K_c，K_dで記述される。ここで，G^+，$G^\pm$，G^0，G^-はそれぞれ陽イオン型，双性イオン型，分子型，陰イオン型のグリシンを表す。



$$K_a=\frac{[G^\pm][H^+]}{[G^+]}$$

$$K_b=\frac{[G^0][H^+]}{[G^+]}$$

$$K_c=\frac{[G^-][H^+]}{[G^\pm]}$$

$$K_d=\frac{[G^-][H^+]}{[G^0]}$$

図3

滴定実験から得られる電離定数 K_1，K_2 とこれら４つの電離定数 K_a，K_b，K_c，K_d の間には K_1＝ エ ，K_2＝ オ の関係があるが，この２つの式から４つの電離定数の値を決定することは不可能である。ここで，解離基を１つしかもたないグリシンのメチルエステルの電離定数（$K_E=2.0\times10^{-8}$mol/L）と カ が等しいと仮定することにより，４つの値すべてを求めることができる。得られた電離定数の値をもとに，pH7 における双性イオン型と分子型のグリシンの濃度比を計算すると，$\dfrac{[G^{\pm}]}{[G^{0}]}$＝ う となり，双性イオン型のグリシンが大多数を占めることがわかる。

問４　 エ ， オ の空欄を埋めて式を完成させよ。

問５　 カ には，K_a，K_b，K_c，K_d のいずれかが入る。最も適切なものを選択し記入せよ。

問６　 う に入る適切な数値を有効数字２けたで記入せよ。

問７　K_d の値〔mol/L〕を算出し，有効数字２けたで答えよ。

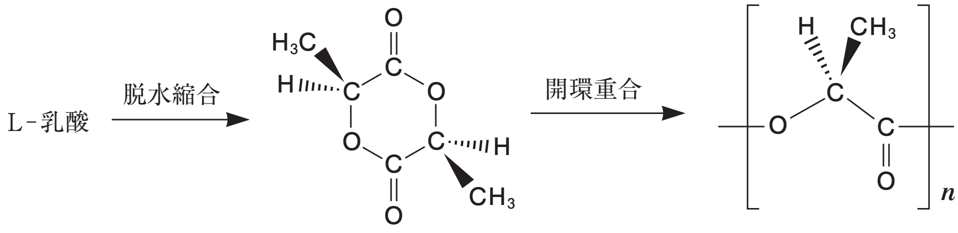
＜ Note ＞

第７講　有機化学(1)

1

次の文章を読んで，問１～問４に答えよ。

乳酸は不斉炭素原子を１つもつヒドロキシ酸であり，L-乳酸と D-乳酸の２つの鏡像異性体が存在する。特に L-乳酸はトウモロコシなどの植物から大量に得られることから，L-乳酸を重合させたポリ-L-乳酸はバイオプラスチックとして盛んに研究されている。しかし，L-乳酸を直接重合しても，高い重合度のポリ-L-乳酸は得られなかった。そこで，図１のように L-乳酸２分子を脱水縮合させることで環状構造をもつ L-ラクチドを合成し，開環重合を行ったところ，高い重合度のポリ-L-乳酸が得られた。



L-ラクチド　　　　ポリ-L-乳酸

図１

問１　L-ラクチドは，図１に示すような立体構造をもつ。図１に示す結合のうち， で示す結合は紙面の手前側に， は紙面の奥側に伸びていることを表す。図２に L-乳酸の鏡像異性体である D-乳酸の立体構造を示す。［ア］および［イ］に入る原子または原子団を化学式で答えよ。

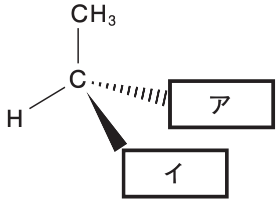


図２　D-乳酸

問２　ラクチドの立体異性体は全部で３つある。L-ラクチドを除く，残り２つのラクチドの異性体の立体構造を，図１の L-ラクチドの例にならって構造式で示せ。

問３　L-ラクチドとその鏡像異性体であるD-ラクチドの等量混合物を用いて開環重合したところ，L-乳酸部位とD-乳酸部位が不規則に配列したポリ-DL-乳酸が得られた。このポリ-DL-乳酸と先に得られたポリ-L-乳酸のかたさを比較した結果，ポリ-L-乳酸の方がかたかった。ポリ-L-乳酸の方がかたかった理由について，「分子鎖の配列」，「結晶部分の割合」という２つの語句を用いて，30字以内で記述せよ。

問４　以下の文章中の{**ウ**}～{**オ**}について，{　　　}内の適切な語句を選び，その番号をそれぞれ解答欄に記入せよ。

D-ラクチドを開環重合してポリ-D-乳酸を合成した。このポリ-D-乳酸の密度は{**ウ**：1. D-乳酸，2. ポリ-L-乳酸，3. ポリ-DL-乳酸}と同じであった。ポリ-D-乳酸とポリ-L-乳酸では，水酸化ナトリウム水溶液による加水分解のされやすさは{**エ**：1. 同じであった，2. 異なっていた}。また，ポリ-D-乳酸とポリ-L-乳酸では，土壌中の微生物がもつ酵素による生分解のされやすさは，大部分の酵素において，{**オ**：1. 同じであった，2. 異なっていた}。

2

次の文章はある実験報告書の抜粋である。ただし，L はリットルを表す。

《実験報告書》

＜題目＞　アセトアルデヒドの合成と性質

＜目的＞　エタノールの酸化反応とアセトアルデヒドの性質を理解するとともに，化学実験法の基本を習得する。

＜方法＞　アセトアルデヒド合成装置を図１に，使用した試薬を表１に示す。

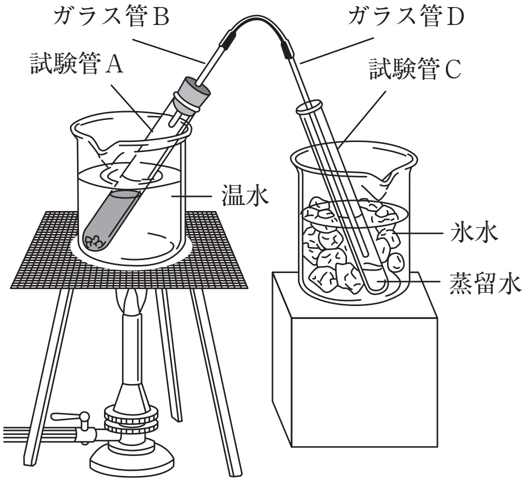


図１　　アセトアルデヒド合成装置

表１　アセトアルデヒド合成試薬

エタノール	3mL
0.10 mol/L 二クロム酸カリウム水溶液	5mL
1.0 mol/L 硫酸水溶液	6mL

＜結果＞　まず，表１に示す試薬を沸騰石数粒とともに試験管 A に入れた。続いて，試験管 C に蒸留水(3 mL)を入れてから，ガラス管 D の先を水面から少し上に保つようにして合成装置を組み上げた。加熱を開始したところ，①はじめ橙赤色であった試験管 A の反応液は最終的に緑色に変化した。最後に，試験管 C の液体にアセトアルデヒドが含まれていることを定性反応で確かめた。

＜考察＞　アセトアルデヒド合成のイオン反応式を式(1)に示す。

$$\boxed{a}\,C_2H_5OH + Cr_2O_7^{2-} + \boxed{b}\,H^+ \longrightarrow \boxed{c}\,CH_3CHO + 2Cr^{3+} + \boxed{d}\,H_2O \qquad (1)$$

一般に，二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液によって，［ あ ］はアルデヒドを経てカルボン酸に酸化されてしまう。一方，②今回の実験ではアセトアルデヒドの性質を利用して，［ い ］ことによって，アセトアルデヒドを効率よく得ている。

<感想>　はじめ教科書の合成装置の図をよく見ずに，③ガラス管Dの先を水中に入れて実験しようとした。すると，「ガラス管Dの先から気泡が出終わってから，［ う ］ことがないように気をつけなさい」と先生から注意された。そこで，合成装置を組みなおして実験した。次回の実験では実験方法の細かい点にももっと注意を払いたい。

問1　下線部①の観測事実と関連する次の説明の中で，誤っているものをすべて選んで番号で答えよ。ただし，解答するものがない場合は「なし」と記せ。

1　加えたエタノールの物質量と二クロム酸イオンの物質量は等しい。
2　はじめの色は酸性水溶液中での二クロム酸イオンの色である。
3　緑色になったときアセトアルデヒドの生成は終了した。
4　この過程で二クロム酸イオンは還元された。

問2　式(1)の［a］～［d］に適切な整数を入れて，イオン反応式を完成させよ。

問3　文中の［ あ ］に最も適したものを，次から選んで番号で答えよ。

1　第一級アルコール	2　第二級アルコール
3　第三級アルコール	4　フェノール
5　ケトン	6　アミド

問4　下線部②に関連するアセトアルデヒドの性質として最も適したものを，次から選んで番号で答えよ。

1　酸　性	2　塩基性
3　酸化性	4　還元性
5　低沸点	6　高沸点

問５　文中の［い］にあてはまる「どのようにして効率よく得ているか」についての説明を30字以内で記せ。

問６　下線部③に関連して，［う］にあてはまる現象を10字以内で記せ。

問７　［う］の現象が起こり得る理由を40字以内で記せ。

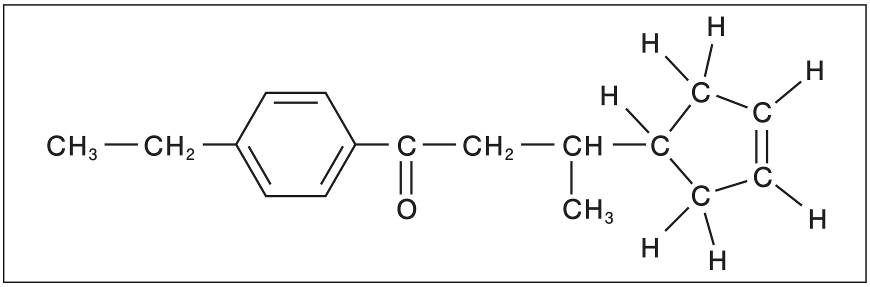
＜ Note ＞

第８講　有機化学(2)

1

次の文章(a), (b)を読んで，問１～問８に答えよ。構造式を記入するときは，記入例にならって記せ。なお，構造式の記入に際し，幾何異性体は区別し，光学異性体は区別しないものとする。また，原子量は H＝1.0，C＝12.0，O＝16.0 とする。

構造式の記入例：



(a)　化合物 A と B は，炭素，水素，酸素から構成され，同じ分子式で表される。化合物 A と B の分子中には，それぞれ１個ずつ不斉炭素原子がある。1mol の化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ，化合物 C，D，E がそれぞれ 1mol ずつ生成した。一方，1mol の化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ，化合物 F，G，H がそれぞれ 1mol ずつ生成した。化合物 C を二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に加えて温めると化合物 I が生成した。化合物 I は，クメン法における２つの最終生成物のうちの一方と同じであった。また，化合物 I は酢酸カルシウムを乾留することによっても合成できる。

化合物 D の分子量は 100 以下であり，18.5mg の化合物 D を完全燃焼させたところ，二酸化炭素 43.9mg と水 22.5mg が生成した。互いに幾何異性体である化合物 E および F は分子式 $C_4H_4O_4$ で表される。また，触媒の存在下，1mol の化合物 E および F にはそれぞれ 1mol の水素(H_2)が付加した。化合物 F を加熱すると分子内で脱水反応が起こり，化合物 J が生じた。化合物 G は分子式 C_2H_6O で表される化合物であり，ブドウ糖のアルコール発酵によっても得られる。化合物 H に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱したが，ヨードホルム(CHI_3)は生成しなかった。

問１　化合物 E，G，I の化合物名を記せ。

問２　化合物 A の分子式を記せ。

問３　化合物 A，H，J の構造式を記せ。

(b)　植物由来の資源を有効活用することを目指して，エーテル結合をもつ芳香族化合物の炭素－酸素結合を切断する反応が研究されている。基礎的な研究の例として，図１に示すようにベンゼン環を酸素原子でつないだエーテル K を触媒の存在下，水素と反応させてフェノールとベンゼンを得る反応があげられる。

図１

ここで，図１に示す K のように２つのベンゼン環が酸素原子でつながった構造をもつエーテル L について考える。化合物 L（分子式 $C_{14}H_{14}O$）は，図１と同様に水素と反応すると炭素－酸素結合が切断され化合物 M（分子式 C_7H_8O）と化合物 N だけが生成する。化合物 M に十分な量の臭素（Br_2）を反応させると化合物 O（分子式 $C_7H_5Br_3O$）が生成した。この反応は，フェノールと十分な量の臭素から化合物 P（分子式 $C_6H_3Br_3O$）が生成する反応と同様に，化合物 M に含まれるヒドロキシ基に対して［ア］配向性を示した。

問４　化合物 M，N の構造式を記せ。

問５　［ア］にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問６　化合物 L の構造異性体のなかで，２つのベンゼン環を酸素原子でつないだ構造をもち，化合物 L と同様に水素との反応で化合物 N が生じる構造異性体の数を記せ。なお，化合物 L は含めない。

問７　化合物 L の構造式を記せ。

問８　化合物 M の構造異性体のうち，ベンゼン環を含む化合物は４つある。化合物 M とこれら４つの化合物のなかで，沸点が最も低い化合物の構造式を解答欄(i)に記せ。また，沸点が最も低い化合物とそれ以外の化合物を化学反応によって区別するための判定方法を，解答欄(ii)の枠（ヨコ 115mm ×タテ 65mm）の範囲内で説明せよ。なお，以下の試薬の中から適切なものを１つだけ選び必ず用いること。

希塩酸，塩化ナトリウム，塩化鉄（Ⅲ）水溶液，
ナトリウム，フェノールフタレイン溶液

第９講　高分子化合物(1)

1

次の(a)，(b)について，問１～問８に答えよ。

(a)　化学物質による遺伝子の突然変異誘発について考えよう。

1953年，ワトソンとクリックはDNAの二重らせん構造モデルを示した。本モデルでは，図１に示すプリン塩基とピリミジン塩基が，水素結合を介して塩基対を形成している。プリン塩基の［ア］位とピリミジン塩基の［イ］位で直接形成される水素結合と，プリン塩基の［ウ］位とピリミジン塩基の［エ］位の置換基間で形成される水素結合は，２組の塩基対のどちらにも存在する。

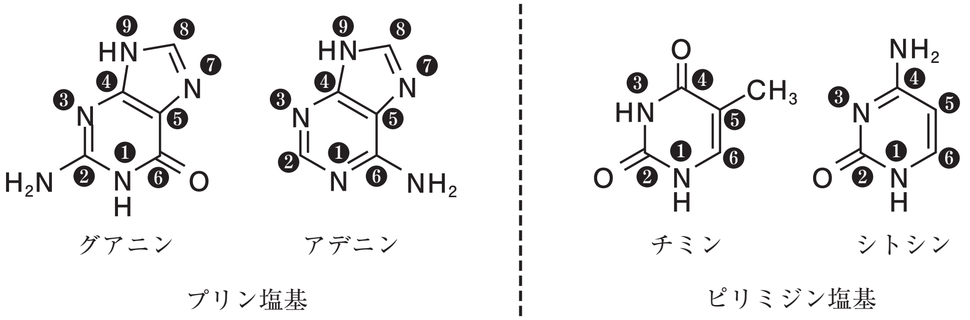
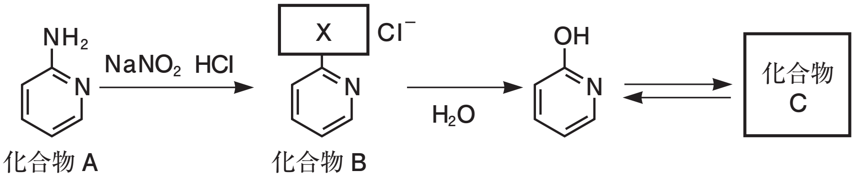


図１
（図中の白抜きの数字は炭素原子もしくは窒素原子につけた番号で，１位，２位などと呼ぶ）

問１　［ア］～［エ］に適切な数字を記入せよ。

亜硝酸ナトリウム($NaNO_2$)は，肉の発色や細菌繁殖の防止のための食品添加物として用いられている。しかしながら，これを大量に摂取すると核酸塩基の脱アミノ化反応などが引き起こされ，毒性や発がん性を示すことが知られている。例えば式(1)の化合物Aは，塩酸中で亜硝酸ナトリウムと反応し，化合物Bとなる。この化合物を加水分解すると，最終的にアミド結合を有する化合物Cとなる。



(1)

この脱アミノ化反応がDNA中のシトシンで起こった場合，生成物の塩基部位は速やかに生体内のある修復酵素により除去される。一方，シトシンの５位にメチル基($-CH_3$)が導入された5-メチルシトシンで同様の脱アミノ化反応が起こった場合，この修復酵素では除去の対象とならず，異なる遺伝情報をもたらす塩基配列となる。これは，突然変異誘発の原因となり得る。

問２　式(1)の［　X　］に入る原子または原子団を化学式で答えよ。

問３　化合物**C**の構造式を記せ。

問４　下線部の反応で生成した化合物の名称を記せ。

タバコの煙に含まれるベンゾ[*a*]ピレンは，生体内で酵素反応により酸化物となり，DNA中のグアニンと結合する。このような化学物質の核酸塩基への結合はDNAの化学修飾と呼ばれ，突然変異誘発の原因となり得る。

問５　以下の(i)，(ii)に答えよ。

(i)　ある細胞のDNAでは，全塩基数に対するアデニンの数の比率が10%であった。このDNAのヌクレオチド単位の式量の平均値を有効数字３けたで答えよ。
　なお，DNA中には４種類の核酸塩基のみ存在し，各核酸塩基を含むヌクレオチド単位の式量は，アデニン：310，グアニン：330，シトシン：290，チミン：300とする。

(ii)　あるタバコ１本を燃焼させたときの煙に含まれるベンゾ[*a*]ピレン(分子量252)の総量は1.134×10^{-7}gであった。ベンゾ[*a*]ピレンの酸化物が(i)の細胞のDNA中に存在する全てのグアニンと結合すると仮定したとき，このタバコ１本で細胞何個分のDNAを化学修飾できるか，有効数字３けたで答えよ。導出過程も記せ。
　なお，1molのベンゾ[*a*]ピレンは1molの酸化物となり，グアニン1molと結合するものとし，また，(i)の細胞１個に含まれるDNAの重量は3.40×10^{-12}gとする。

(b)　分子模型を使って環状有機化合物の構造を考えよう。

メタン CH_4 は，炭素原子を中心とした正四面体構造をとっており，その４つの水素原子は各頂点に配置されている。シクロヘキサン C_6H_{12} においても，各炭素原子は直接結合する水素原子と隣接する炭素原子から構成される正四面体構造の中心に位置する。そのため，炭素が形成する環は上方からは正六角形に見えるが，側方から見ると図２のⓅ，Ⓠのような「いす形」と呼ばれる構造をとっていることが分子模型を用いると容易に理解できる。シクロヘキサン環をほぼ平面に見立てたとき，各炭素原子には，その平面に対して垂直な方向とほぼ平行な方向に１つずつ水素原子が結合している。図２のⓅ，Ⓠは，原子間の結合を切断することなく相互変換可能であり，両者は平衡状態にある。Ⓟの C^1 を下に押し下げ，C^4 を上に持ち上げると，炭素―炭素間の結合が回転し，水素原子の配置が変わりⓆへと変換される。

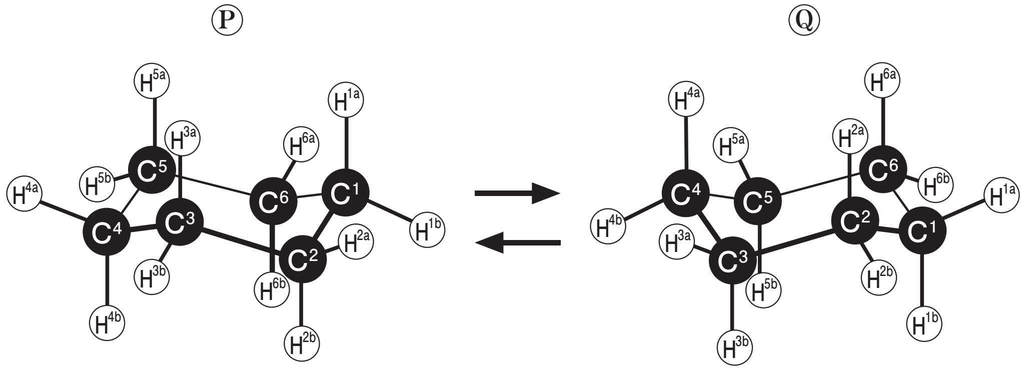


図２　シクロヘキサンの相互変換可能な２種類のいす形環状構造
（炭素－炭素間結合のうち，手前に位置するものを太線で表す）

問６　シクロヘキサンの水素原子 H^{2a}，H^{4b}，H^{6a} をすべてメチル基($-CH_3$)へと置換する。このとき，各置換基間の反発(立体反発)が小さくなるのは，２種の環状構造Ⓟ，Ⓠのどちらか，記号で答えよ。

次に，シクロヘキサンとよく似たいす形環状構造をとる六炭糖(ヘキソース)の立体構造について考えよう。

問７　図３に記すハース投影式は糖の構造表記法の１つであり，ヘキソースの各炭素原子に結合する水素原子や置換基を上下に記すことで，それらの位置関係を表している。α-ガラクトースがとる２種類のいす形環状構造のうち，立体反発が小さい構造における炭素原子 C^1，C^2 および C^5 の各置換基は，六員環をほぼ平面に見立てたとき，その平面に対していずれの方向に位置するか。最も適切なものを，次の選択肢あ～くから選び，記号で答えよ。

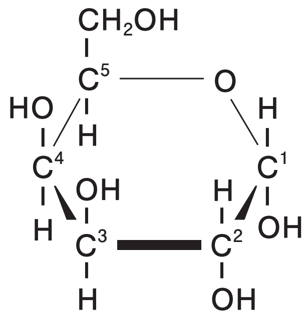


図3　α–ガラクトースのハース投影式

選択肢	C^1 の OH	C^2 の OH	C^5 の CH_2OH
あ	垂直	垂直	垂直
い	垂直	垂直	ほぼ平行
う	垂直	ほぼ平行	垂直
え	垂直	ほぼ平行	ほぼ平行
お	ほぼ平行	垂直	垂直
か	ほぼ平行	垂直	ほぼ平行
き	ほぼ平行	ほぼ平行	垂直
く	ほぼ平行	ほぼ平行	ほぼ平行

問8　次の文章を読み，以下の(i)，(ii)に答えよ。

水溶液中において，ガラクトースおよびグルコースは，いずれも C^1 の置換基の向きが異なる α 形および β 形として存在する。α-グルコースがとる2種類のいす形環状構造のうち，立体反発が小さい構造では，六員環をほぼ平面に見立てたとき，その平面に対して垂直に位置する置換基の数は［オ］であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は［カ］である。β-グルコースの立体反発が小さいいす形環状構造では，六員環に対して垂直に位置する置換基の数は［キ］であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は［ク］である。

(i)［オ］～［ク］に適切な数字を記入せよ。

(ii) α-ガラクトース，β-ガラクトース，α-グルコース，β-グルコースのうち，立体反発が最も小さいいす形環状構造をとる糖の名称を答えよ。

第 10 講　高分子化合物(2)

1

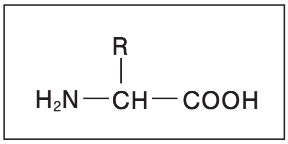
次の文章(a)，(b)を読んで，問 1 ～問 4 に答えよ。ただし，原子量は H＝1.00，C＝12.0，N＝14.0，O＝16.0，S＝32.0 とする。

(a)　生体には，脂質やタンパク質の酸化を防ぐ機構が備わっている。化合物 A と化合物 B はいずれもこのような防御機構に重要な抗酸化物質であり，下記(i)～(vii)の条件を満たすものである。

(i)　化合物 A の分子式は $C_{10}H_{17}N_3O_6S$ である。

(ii)　化合物 B の分子量は 163 である。

(iii)　化合物 A を完全に加水分解すると，下記の構造式で表される 3 種類の α- アミノ酸 A1，A2，A3 が得られる。



R は H またはいろいろな置換基

(iv)　化合物 A1 は不斉炭素原子を一つだけもつ α-アミノ酸であり，3 段階の電離平衡を示し，その等電点は 3.22 である。

(v)　化合物 A2 を無水酢酸と反応させると，主として化合物 B が生じる。

(vi)　化合物 A3 は不斉炭素原子をもたない。

(vii)　化合物 B を酸化すると，チオール基(−SH)同士の反応によりジスルフィド結合(S−S 結合)をもつ 2 量体となる。

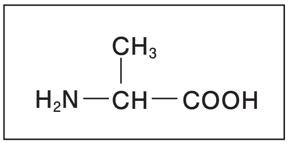
問 1　以下の(あ)，(い)について，それぞれの反応を示す化合物を A1，A2，A3，B からすべて選び，記号で答えよ。ただし該当するものがない場合は「なし」と記せ。

(あ)　水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後，酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると，黒色沈殿が生じた。

(い)　濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり，これを冷却してからアンモニア水を加えると橙黄色に変化した。

問２　化合物 A1，A2，A3，B の構造式を下記の記入例にならって記せ。ただし，光学異性体を区別する必要はない。

記入例：



(b)　神経細胞膜の一成分であるセレブロシドは，下の図１に構造を示すスフィンゴシンが脂肪酸とアミド結合し，さらに第一級アルコールに相当するヒドロキシ基と β-ガラクトースの１位のヒドロキシ基が脱水縮合したものである。アルコールとガラクトース間のこのような結合はグリコシド結合に分類される。また，ガラクトースは単糖であり，４位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向がグルコースとは逆になった異性体である。

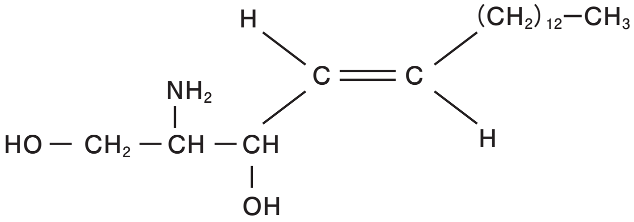


図１　スフィンゴシンの構造

脂肪酸部分にステアリン酸(炭素数 18)を有するセレブロシドを出発原料として用い，図２に示すように酵素反応１を行い，化合物 T1 と N1 を得た。さらに化合物 T1 に対して酵素反応２を行い，化合物 T2 と N2 を得た。ただし，それぞれの酵素反応は完全に進行するものとし，N1 と N2 は糖構造をもたない化合物である。

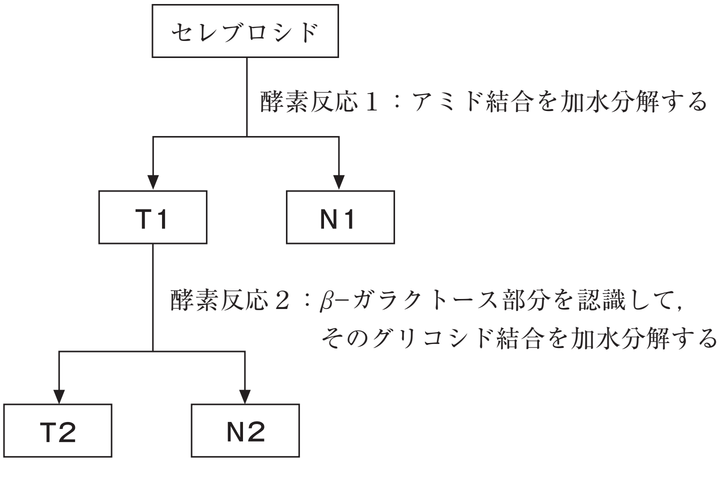
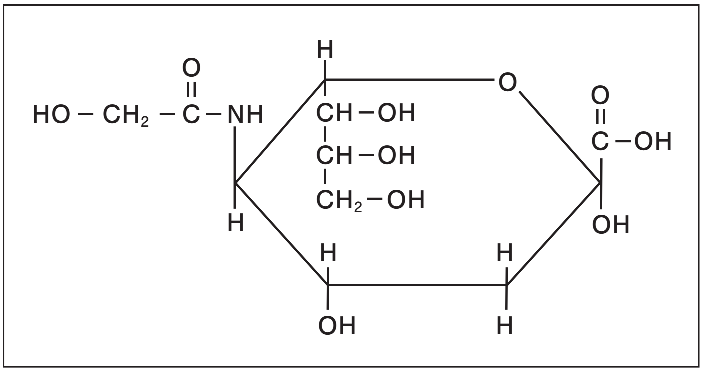


図２

問３　下記の記入例にならって化合物 T1 の構造式を示せ。

記入例：



問４　以下の(あ)〜(う)のそれぞれの性質を示す化合物を T1，T2，N1，N2 からすべて選び記号で答えよ。ただし，該当するものがない場合は「なし」と記せ。

(あ)　アンモニア性硝酸銀水溶液によって銀鏡反応を示す。

(い)　塩酸水溶液中で塩をつくる。

(う)　不斉炭素原子をもつ。

テキスト解答

第１講　解答

問１

$$\frac{d_1}{d_2}=\frac{\dfrac{\dfrac{184}{N_A}\times 4}{2.93\times 10^{-28}}}{\dfrac{\dfrac{120}{N_A}\times 4}{1.57\times 10^{-28}}}=\frac{184\times 1.57}{120\times 2.93}=0.821$$

以上より，$\boxed{0.82}$

問２　$FeS_2 + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + S + H_2S$

問３　①　$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$

②　$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$

問４　Fe^{3+}と Cu の酸化還元反応により次のように Cu が Cu^{2+}に変化する。

$$2Fe^{3+} + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

そして，Cu^{2+}と Cl^-は　沈殿を生成しないため。

問５　ア　Fe^{3+}　　イ　Al^{3+}　　ウ　Cu^{2+}　　エ　Zn^{2+}

問６　(i)　$Fe(OH)_3$，$Al(OH)_3$　　(ii)　2.9×10^{-7} mol/L

問７　(i)　$Zn(OH)_2$と$[Zn(OH)_4]^{2-}$は次のような平衡状態にある。

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$

そして，平衡定数は次のように表すことができる。

$$K=\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{[OH^-]^2}$$

両辺対数をとると次のようになる。

$$\begin{aligned}\log_{10}K&=y+2\mathrm{pOH}\\&=y+2(14-\mathrm{pH})\\&=y+28-2x\end{aligned}$$

よって　$\boxed{y=2x+\log_{10}K-28}$

(ii)　$[Zn^{2+}][OH^-]^2=1.2\times 10^{-17}$　……①

$$\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{[OH^-]^2}=4.4\times 10^{-5}\quad\cdots\cdots②$$

$[[Zn(OH)_4]^{2-}]=10[Zn^{2+}]$　……③

①，②，③より，$[OH^-]^4=\dfrac{1.2}{4.4}\times 10^{-11}$となり，両辺対数をとると

$$\begin{aligned}4\mathrm{pOH}&=11+\log_{10}4.4-\log_{10}1.2\\&=11+0.643-0.0792\\&=11.56\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{pH}&=14-\frac{11.56}{4}\\&=11.11\end{aligned}$$

以上より，$\boxed{11}$

第２講　解答

1

問１　ア　Au　　イ　Ag　　ウ　Cu　　エ　イオン化傾向　　オ　Fe

　　カ　六方最密構造　　キ　体心立方格子

問２　4.5

問３　①　$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

　　②　$Ti + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 2H_2$

問４　グラフより，H_2 の圧力は 1.0×10^4Pa であるため，物質量は次のようになる。

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{1.0\times10^4\times3.0}{8.31\times10^3\times1273}=2.84\times10^{-3}\text{mol}\ (2.84\text{mmol})$$

そして，HI 10mmol のうち $2x$mmol が反応したとすると次のように書ける。

	$2HI$ ⇄	H_2	+ I_2
前	10	0	0
量	$-2x$	$+x$	$+x$
後	$10-2x$	x (2.84mmol)	x

よって，平衡定数 K は，

$$K=\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}=\frac{\left(2.84\times\frac{1}{3}\times10^{-3}\right)(2.84\times10^{-3})}{\{(10-2.84\times2)\times10^{-3}\}^2}=0.144$$　　よって，$\boxed{0.14}$

2

問１　$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

問２　2

問３　黄緑

問４　$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

問５　析出した亜鉛が電解液の硫酸と反応し，溶解してしまうため。

問６　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

問７　3

問８　エ　5.0×10^{-3}　　オ　$\dfrac{nF}{900}$

第３講　解答

問１　ア　F

問２　イ　②　　ウ　①　　エ　①　　オ　②　　カ　①　　キ　①

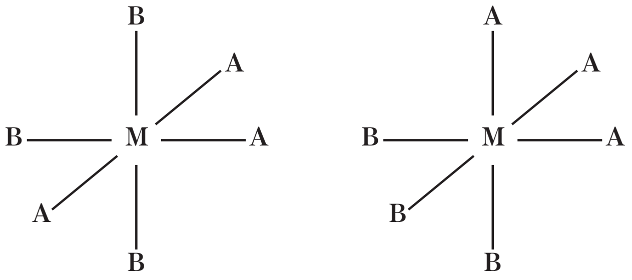
問３　Ⅰ　2.8×10^2　　Ⅱ　0.39　　Ⅲ　1.7

問４　H_2O は折れ線型分子であるため，分子全体で極性を打ち消し合わないが，
CO_2 は直線型分子であるため，分子全体で極性を打ち消しあうため。

問５　ク　非共有電子対

問６　$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$

問７



問８　エチレンジアミン中の，非共有電子対を持つ２つのアミノ基の距離が適切であるため，安定する。

第４講　解答

問１　ア　1.0×10^{4}　イ　1.0×10^{4}　ウ　8.0×10^{3}(7.9×10^{3})　エ　4.0×10^{3}

問２　ⓒ

問３　オ　1.1×10^{5}　カ　2.0×10^{-8}　キ　1.3×10^{-7}　ク　5.4×10^{4}　ケ　1.6×10^{5}

第５講　解答

問１　ア　$\dfrac{Vy}{2x^2}$　　イ　$\dfrac{y(x+y)}{px^2}$

問２　ウ　0.40

問３　エ　2　　オ　2　　カ　2

問４　キ　$\dfrac{k_1}{k_2}$　　ク　$\dfrac{k_1k_3}{k_2}$

問５　ケ　発熱

問６　コ　㋒，㋓　　サ　㋐

第６講　解答

問１　ア　$\dfrac{K_1[\mathrm{H_2A}]}{[\mathrm{H^+}]}$　　イ　$\dfrac{K_1K_2[\mathrm{H_2A}]}{[\mathrm{H^+}]^2}$

　　ウ　$\dfrac{1}{1+\dfrac{K_1}{[\mathrm{H^+}]}+\dfrac{K_1K_2}{[\mathrm{H^+}]^2}}$　または　$\dfrac{[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H^+}]^2+K_1[\mathrm{H^+}]+K_1K_2}$

問２　あ　5.4×10^2　　い　2.9×10^2

問３　$\mathrm{H^+}$を加えると　$\mathrm{H^+ + A^{2-} \longrightarrow HA^-}$の反応が進行し，$\mathrm{H^+}$はほとんど増加しない。

　また，$\mathrm{OH^-}$を加えると　$\mathrm{HA^- + OH^- \longrightarrow A^{2-} + H_2O}$ の反応が進行するため，$\mathrm{OH^-}$ はほとんど増加しない。

問４　エ　K_a+K_b　　オ　$\dfrac{K_cK_d}{K_c+K_d}$

問５　カ　K_b

問６　う　2.3×10^5

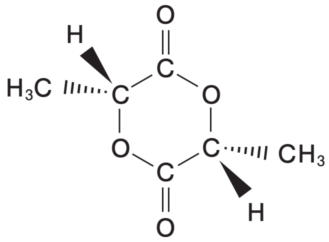
問７　3.8×10^{-5} mol/L

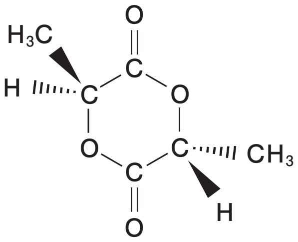
第７講　解答

1

問１　ア　OH　イ　COOH

問２





問３　分子鎖の配列が規則的で，結晶部分の割合が大きいため。

問４　ウ　２　エ　１　オ　２

2

問１　１

問２　a　３　b　８　c　３　d　７

問３　１

問４　５

問５　加熱により高温にし，気体に変えて速やかに試験管 A から取り除く

問６　水溶液が逆流する

問７　アセトアルデヒドが水に溶け，試験管 A，ガラス管 B・D の内圧が下がるため。

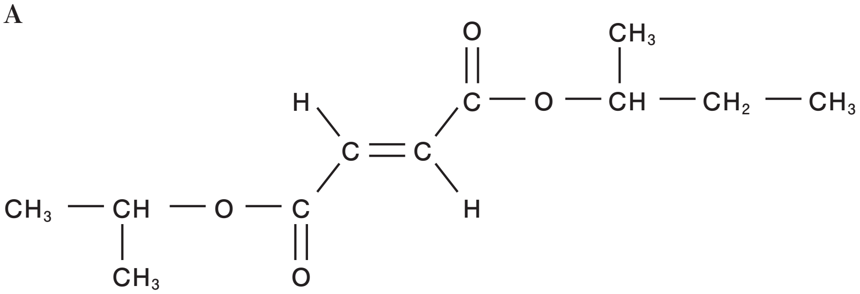
第８講　解答

1

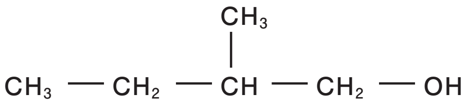
問１　E　フマル酸　G　エタノール　I　アセトン

問２　$C_{11}H_{18}O_4$

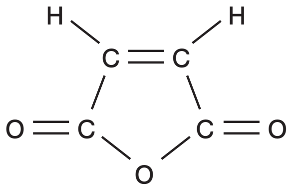
問３　A



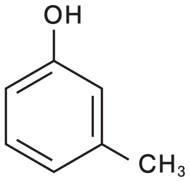
H



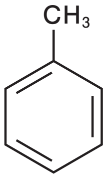
J



問４　M



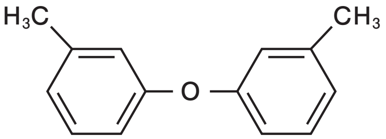
N



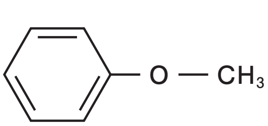
問５　オルト・パラ

問６　５

問７



問８　(i)



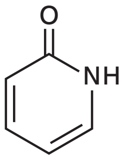
(ii)　沸点が最も低い化合物は，ナトリウムを加えても反応しないが，残り４つの化合物はナトリウムを加えると気体が発生する。

第９講　解答

問１　ア　1　イ　3　ウ　6　エ　4

問２　N_2^+

問３



問４　チミン

問５　(i)　309

(ii)　ベンゾ [a] ピレンは

$$\frac{1.134\times10^{-7}}{252}=4.500\times10^{-10}\ \text{mol}$$ 存在し，

DNA 1 個あたり，グアニンは

$$\frac{3.40\times10^{-12}}{309}\times\frac{40}{100}=4.401\times10^{-15}\ \text{mol}$$ ある。

以上より，

$$\frac{4.500\times10^{-10}}{4.401\times10^{-15}}=1.022\times10^{5}$$　$\boxed{1.02\times10^{5}\ 個}$

問６　Ⓟ

問７　え

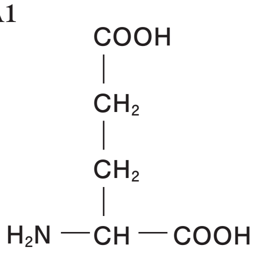
問８　(i)　オ　1　カ　4　キ　0　ク　5

(ii)　β-グルコース

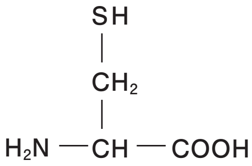
第 10 講　解答

問 1　(あ)　A2，B　(い)　なし

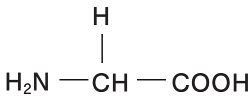
問 2　**A1**



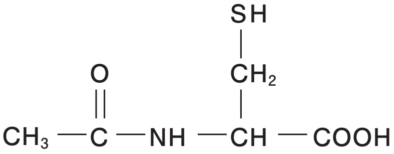
A2



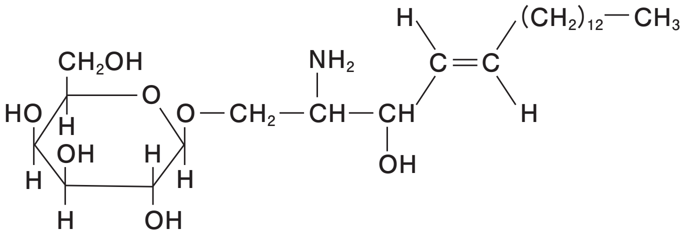
A3



B



問 3



問 4　(あ)　T2　(い)　T1，N2　(う)　T1，T2，N2

Ⓒ RECRUIT
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。